

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-262700

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3
C 0 8 L 101/00	L T B		C 0 8 L 101/00	L T B
G 0 3 F 7/027			G 0 3 F 7/027	
7/032			7/032	
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-93200

(22)出願日 平成7年(1995)3月28日

(71)出願人 591112245

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4-1-2

(72)発明者 周 徳元

京都市西京区桂上野西町14-23

(74)代理人 弁理士 高橋 和彦

(54)【発明の名称】 感光性有機・無機複合体組成物、その製造方法および該組成物からなるフォトレジスト

(57)【要約】

【構成】 極性基含有有機ポリマー、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物。

【効果】 有機化合物と無機化合物双方の特徴を合わせ持っており、透明性、耐熱性、耐候性、取扱い容易性、成形性などに優れ、特に感光性を有することから、画像形成用などに使用される印刷版、複写材料、フォトレジストなどの感光性材料、UVインキ、光硬化塗料、光接着剤などに使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 極性基含有有機ポリマー、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項2】 さらにラジカル重合性モノマーを含有する請求項1に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項3】 極性基含有有機ポリマー中の極性基が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミド基をはじめとする $-NHC(O)-$ または $>NC(O)-$ で表される基、グリシジル基、ハロゲン基からなる群から選択される官能性基である請求項1または2に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項4】 極性基含有有機ポリマー中の極性基が、アミド基をはじめとする $-NHC(O)-$ または $>NC(O)-$ で表される基である請求項3に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項5】 感光剤が、光重合性基を有するモノマーである請求項1から4までのいずれか1項に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項6】 光硬化剤が、光ラジカル発生剤、光酸発生剤または光塩基発生剤である請求項1から5までのいずれか1項に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項7】 加水分解重合性有機金属化合物中の金属が、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、周期律表ⅠⅠⅠ～Ⅴ族の金属からなる群から選択される金属であることを特徴とする請求項1から6までのいずれか1項に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項8】 加水分解重合性有機金属化合物中の加水分解重合性基が、炭素数1から10のアルコキシ基であることを特徴とする請求項1から7までのいずれか1項に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項9】 極性基含有有機ポリマーおよび/または感光剤を有機溶剤に溶解した有機相と、所定重合度まで重合していてもよい加水分解重合性有機金属化合物を含む無機相とを均一に混合溶解した、光硬化剤を均一に溶解または分散させた請求項1から8までのいずれか1項に記載の感光性有機・無機複合体組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項1から8までのいずれか1項に記載の感光性有機・無機複合体組成物からなるフォトレジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性有機・無機複合体組成物、その製造方法および該組成物からなるフォトレジストに関し、さらに詳細には、極性基含有有機ポリマー、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機高分子化合物の成型性、無機化合物の耐溶剤性など両者の長所を組み合わせることで新規な複合体材料を開発しようとする試みは広く行われている。そして有機ポリマーに種々の無機化合物を分散混合させた有機無機複合体組成物が知られている。かかる有機・無機複合体組成物としては、例えば、特開平3-212451号公報には、アミド結合を有する非反応性ポリマーの存在下、テトラアルコキシシランなどの加水分解重合性有機化合物を加水分解重合してゲル化させ、生成した金属酸化物ゲルの三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散された有機・無機複合透明均質体を得ることが開示されている。また、特開平3-56535号公報には、加水分解重合性シリル基を有するオキサゾリンポリマーと、テトラアルコキシシランなどの加水分解重合性シランとを加水分解重合させてゲル化し、賦形するオキサゾリン/シリカ複合成形体の製造方法が開示されている。さらに、特開平5-85860号公報には、テトラアルコキシシランなどの加水分解性無機化合物を加水分解重合して得られた無機酸化物のマトリックス中に、ウレタン結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散した有機・無機複合透明均質体が開示されている。

【0003】これら有機無機複合体は、透明性、耐溶剤性、耐熱性、耐候性等に優れており、既に多方面への応用が検討されているが、その形成法としては、従来熱硬化法が知られているのみであった。ところで従来、感光性組成物は、画像形成用として印刷版、複写材料、フォトレジストなどの感光性材料や塗膜の光硬化を目的として、UVインキ、光硬化塗料、光接着剤等に広く使用されている。これらの感光性組成物の多くは有機化合物からなるものであり、乾式平版印刷用に使われているシリコーン樹脂型のもの等他に、無機化合物を含むものは、ほとんど使用されていない。従って、前記有機・無機複合体に光重合性を付与できれば、その優れた透明性、耐熱性、耐溶剤性等のため、さらに広い応用範囲が期待される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、これら有機・無機複合体に感光性を付与し、光重合後には従来の感光性樹脂組成物と比べて硬度、機械強度、耐薬品性等に優れた感光性組成物、その製造方法、および該感光性有機・無機複合体組成物を含むレジストを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、極性基含有有機ポリマー、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物に関する。本発明における極性基含有有機ポリマーにおける極性基としては、種々の官能基お

10

20

30

40

50

よび／または官能性結合基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミド基をはじめとする

—NHC(O)— または >NC(O)—

で表される基（以下、「アミド基その他の基」という。）、グリシジル基、ハロゲン基などが含まれる。該ポリマーは、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよく、単独でも2種以上を混合して使用してもよい。またこれらの置換基、結合基は、ポリマーの主鎖および側鎖のいずれかに存在すればよい。

【0006】ヒドロキシル基を含有するポリマーおよびこれらから誘導されるポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、エチレンービニルアルコール共重合体、フェノール樹脂、メチロールメラミンなどと、それらの誘導体（例えば、アセタール化物やヘキサメトキシメチルメラミン）；カルボキシル基を有するポリマーおよびその誘導体としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和有機酸を含む単独または共重合体およびこれらのエステル化物など；エステル基を有するポリマーとしては、例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル、メタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸エステルなどのモノマーを含む単独または共重合体（例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル系樹脂）、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、セルロースエステルなどをあげることができる。エーテル基を有するポリマーとしては、ポリアルキレンオキシド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ケイ素樹脂などが含まれる。カーボネート基を有するポリマーとしては、ビスフェノールA型ポリカーボネートなどをあげることができる。前記アミド基その他の基を有するポリマーとしては、ポリオキサゾリン、ポリアルキレンイミンのN-アシル化物；ポリビニルピロリドンおよびその誘導体；ポリウレタン；ポリ尿素；ポリアミド；ビュレット結合を有するポリマー；アロハネート結合を有するポリマー、ゼラチン等の蛋白類などをあげることができる。

【0007】ポリオキサゾリンの重合用単量体としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ジクロロメチル-2-オキサゾリン、2-トリクロロメチル-2-オキサゾリン、2-ペンタフルオロエチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-メトキシカルボニルエチル-2-オキサゾリン、2-（4-メチルフェニル）-2-オキサゾリン、2-（4-クロロフェニル）-2-オキサゾリンなどをあげることができる。ポリオキサゾリンは単独重合体であっても共重合体

であってもよく、またポリオキサゾリンは1種でも2種以上を混合して使用してもよい。ここにポリオキサゾリンは、他のポリマーにオキサゾリンがグラフト重合した共重合であってもよい。ポリアルキレンイミンのアシル化物としては、前記ポリオキサゾリンに対応するポリマー、例えば、N-アセチルアミノ、N-ポリビオニルアミノなどのN-アシルアミノ基を有するポリマーを挙げることができる。

【0008】ポリウレタンとしては、例えば、ポリイソシアネート（例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート）と、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオール）との反応により生成するポリウレタンを挙げることができる。ポリ尿素には、ポリイソシアネートとポリアミン（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン）との反応により生成するポリマーなどが含まれ、ポリアミドには、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアミノ酸などが含まれる。なおポリアミドには、スターバースト dendrimer (D.A.Tomalia, et al., Polymer Journal, 17, 117(1985)) も含まれる。

【0009】ビュレット結合を有するポリマーには、前記ポリイソシアネートとウレタン結合を有する化合物との反応により生成するポリマー；アロハネート結合を有するポリマーには、前記ポリイソシアネートと尿素結合を有する化合物との反応により生成するポリマーが含まれる。グリシジル基を有するポリマーとしては、例えば、エポキシ樹脂、グリシジル（メタ）アクリレートの単独または共重合体をあげることができる。ハロゲン含有ポリマーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン系ポリマー、塩素化ポリプロピレンなどをあげることができる。前記極性基含有有機ポリマーは、加水分解重合性有機金属化合物と単独で混合可能であり、単独で使用できる。しかし加水分解重合性有機金属化合物と単独で均一に混合できないその他の有機ポリマーであっても、混合助剤を添加することにより、加水分解重合性有機金属化合物と均一混合可能であれば使用することができる。

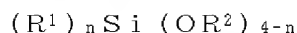
【0010】これらのその他の有機ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、カルボキシル変性ポリオレフィンなどのポリオレフィン；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンブロック共重合体などのスチレン系ポリマーなどをあげることができる。これらは単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。前記混合助剤としては、例えば、前記極性基含有有機ポリマーを使用することができ、好ましくはアミド基その他の

基を有するポリマーであり、さらに好ましくはポリオキサザリン、ポリビニルピロリドンおよびこれらの誘導体を使用することができる。

【0011】本発明における加水分解重合性有機金属化合物中の金属としては、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、周期律表ⅠⅠⅠ～Ⅴ族の金属を挙げることができる。これらの内好ましい金属は、周期律表ⅠⅠⅠb族、ⅠⅤa族およびⅠⅤb族の金属、例えばアルミニウム、チタン、ジルコン、シリカなどである。特に好ましくはアルミニウム、シリカであり、さらに好ましくはシリカである。これらの金属は該化合物中に単独で含まれていても2種以上が併存してもよい。加水分解重合性有機金属化合物中の加水分解重合性基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシなど、炭素数1から10のアルコキシ基を挙げることができる。これらの内、炭素数1から4のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が好ましい。該有機金属化合物は、これら加水分解重合性基の1種のみを含んでいても2種以上を含んでいてもよい。なお、加水分解重合性有機金属化合物の重合性を確保するために、加水分解重合性有機金属化合物中に少なくとも2つ以上含む必要がある。

【0012】該加水分解重合性有機金属化合物中、アルミニウムを含むものとしては、例えば、トリメトキシアルミネート、トリエトキシアルミネート、トリプロポキシアルミネートなどを挙げることができる。チタンを含む化合物としては、例えば、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、トリエトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、クロロトリエトキシチタネート、エチルトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネートなどを挙げることができる。ジルコンを含む化合物としては、例えば、前記チタンを含む化合物に対応するジルコネートを挙げることができる。

【0013】該加水分解重合性有機金属化合物中、ケイ素を含むものとしては、下式で表される化合物を挙げることができる。



(式中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルキル基またはアリール基、 R^2 は、炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^1 および R^2 は同一でも異なってもよい。 n は、0～2の整数を表す。)

該ケイ素を含むものの例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリ

メトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどを挙げることができる。これらの内好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどを挙げることができる。

【0014】該加水分解重合性有機金属化合物は、1種のみを使用しても2種以上を併用してもよい。また部分的に加水分解後、脱水縮合していてもよい。なお、生成物の物性を調整するために、必要に応じて、トリアルキルモノアルコキシシランを添加することができる。加水分解重合性有機金属化合物は、本発明における無機相を構成する化合物であるが、該無機相溶液の保存安定性を高めるために、該加水分解重合性有機金属化合物が部分加水分解重合した無機重合体の活性金属水酸基、例えばシラノール基($Si-OH$)を保護することが有効である。シラノール基の保護は、 t -ブタノール、 i -プロピルアルコールなどの高級アルコールでシラノール基をエステル化($Si-OR$)することにより達成することができる。具体的には無機相に前記高級アルコールを添加することにより実施することができる。このとき無機相の性質により、例えば無機相を加熱して脱離した水を留去するなどの手段により無機相を脱水することにより保存安定性をさらに向上させることができる。該加水分解重合の触媒となりうる酸または塩基、例えば塩酸、アンモニアなどが無機相中に存在する場合には、これらの濃度を下げること一般に有効である。これらは無機相を酸または塩基により中和することにより容易に実施することができる。

【0015】本発明における感光剤とは、光重合性基を有するモノマーであって、単官能性でも多官能性でもよい。ここに光重合性基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルアミノ基、グリシジル基、アセチレン性不飽和基などを挙げることができる。単官能性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシ

ルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、カルビトールアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ジアセトンアクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、スチレン、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドンなどを挙げることができる。また感光剤としてマレイン酸ジエステルを使用することもできる。

【0016】多官能性(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。さらに、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、2, 2, 5, 5-テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンのアクリル酸エステル、ジグリシジルフタレートのメタクリル酸エステル、N, N, N', N'-テトラキス(β-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンのアクリル酸エステル、トリグリセリンとメチルアクリレートとのエステル交換反応生成物、ウレタン型アクリレート、多価カルボン酸の不飽和エステル、不飽和酸アミド、無機酸とのエステルおよび金属塩、アセチレン性不飽和基を有するモノマー、グリシジル基を有するモノマーなどを使用することもできる。

【0017】ここにウレタン型アクリレートとしては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物、2, 4-トリレンジイソシアネートの一方のイソシアネート基を2-ヒドロキシエチルメタクリレートと反応させた後、さらに残余のイソシアネート基をトリエタノールアミンと反応させた反応生成物、ベンゾインに2, 4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとを反応させた反応生成物などを挙げることができる。多価カルボン酸の不飽和エステルとしては、例え

ば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等をアリルアルコール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等でエステル化した多官能性モノマーがあり、その例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルクロレンジート、ジアリルアジペート、ジアリルジグリコレート、トリアリルシアヌレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのフタル酸エステル、アリルアルコールのトリメリット酸エステルおよびp-ヒドロキシ安息香酸をメタクロイルクロライドでエステル化し、さらにグリシジルメタクリレートを付加させたものなどを挙げることができる。

【0018】不飽和酸アミドとしては、例えば、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミドなどがあり、さらに多価アミン化合物と不飽和酸とを縮合するか、水酸基を有する不飽和アミド、例えば、N-メチロールアクリルアミドと多価カルボン酸、多価エポキシなどと反応させて得られる。その例としては、N-メチロールアクリルアミドの酸性化合物の存在下での反応生成物、1, 3, 3-トリメチル-1-アクリロイルアミノメチル-5-アクリロイルアミノシクロヘキサン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアクリル-S-トリアジン、N-アクリロイルヒドロキシエチルマレイミド、ε-カプロラクタムとテトラメチレンジアミンの反応で得られたオリゴマーにアクリル酸クロライドを反応させたビスアクリルアミド、N, N'-ビス(β-アクリロイルヒドロキシエチル)アニリン、N-メチロールアクリルアミドとジエチレングリコールジグリシジルエーテルとの反応生成物などを挙げることができる。

【0019】無機酸とのエステルおよび金属塩としては、例えば、アクリル酸亜鉛とアルコール溶性ポリアミド樹脂、リン酸のビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)エステルなどを挙げることができる。無機酸とのエステルおよび金属塩は、無機成分との親和性が高く好ましい。アセチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、アントラキノンを1-メトキシブテン-3-インから合成される9-(ω-メトキシブテニル)アントラキノール、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールとヘキシルイソシアネートとの反応で得られるウレタンなどを挙げることができる。グリシジル基を有するモノマーとしては、例えば、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルを挙げることができる。これらのうち、不飽和酸アミドが、無機成分と親和性が高く、容易に均一混合可能である点で好ましい。

【0020】感光剤には、十分な感度と硬化皮膜を得るためにさらに各種のポリマーまたはプレポリマーを添加することが好ましい。これらのポリマー、プレポリマーを幹ポリマーに基いて例示すると、エポキシ樹脂型、不飽和ポリエステル型、ポリウレタン型、例えば、ポリエ

チレングリコールと、2、4-トリレンジイソシアネートに、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたはN-メチロールアクリルアミドを反応させたもの、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレートをキシリレンジイソシアネートでウレタン化したもの、トリメチロールプロパンジアリルエーテルをトリレン-2、4-ジイソシアネートでウレタン化したものなど、ポリビニルアルコール型、例えば、ポリビニルアルコールにN-メチロールアクリルアミドを反応させたもの、ポリアミド型、例えば、ピロメリット酸二無水物をアリルアルコールでジアリルエステルとし、次に残っているカルボキシ基を塩化チオニルで塩素化した化合物、およびこれにp, p'-ジアミノジフェニルエーテルを反応させたプレポリマー、ポリアクリル酸またはマレイン酸の共重合体型、例えば、エチレン-無水マレイン酸共重合体にアリルアミンを反応させたもの、シリコン樹脂型などを挙げることができる。これらのうち、ポリウレタン型のものが好ましい。

【0021】感光剤は、前記極性基含有有機ポリマーに対して、1〜30重量部、好ましくは5〜20重量部である。1重量部未満では硬化速度が十分でない。また30重量部を越えると生成する有機・無機複合体がもろくなり、好ましくない。本発明における光硬化剤とは、光ラジカル発生剤、光酸発生剤および光塩基発生剤をいう。ここに光ラジカル発生剤と光酸発生剤または光塩基発生剤と双方の性質を有するものも光硬化剤に含まれる。光ラジカル発生剤としては、例えば、DBE [CAS No. 10287-53-3]、ベンゾインメチルエーテル、アニシル、TAZ-110 (商品名; みどり化学株式会社製)、ベンゾフェノン、TAZ-111 (商品名; みどり化学株式会社製)などを挙げることができる。光酸発生剤としては、例えば、ベンゾイントシレート、 α -メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、DNB-101 (商品名; みどり化学株式会社製)、NB-101 (商品名; みどり化学株式会社製)、NB-201 (商品名; みどり化学株式会社製)などを挙げることができる。光塩基発生剤としては、例えば、NBC-101 (商品名; みどり化学株式会社製)、 α 、 α -ジメチル-3、5-ジメトキシジベンジルカルバメートなどを挙げることができる。光ラジカル発生剤と光酸発生剤と双方の性質を有するものとしては、例えば、TAZ-113 (商品名; みどり化学株式会社製)、TPS-105 (商品名; みどり化学株式会社製)、BBI-101 (商品名; みどり化学株式会社製)、BBI-105 (商品名; みどり化学株式会社製)、DPI-105 (商品名; みどり化学株式会社製)などを挙げることができる。これら光硬化剤の添加量は、有機相、無機相の性質により適宜選択されるが、通常極性基含有有機ポリマーに対して、0.1〜10重量部、好ましくは0.2〜7重量部、さらに好ましくは

0.5〜3重量部である。

【0022】本発明の複合体組成物には必要に応じて、有機相と無機相の相溶性を向上させるためにラジカル重合性モノマーを添加することができる。ラジカル重合性モノマーとは、ラジカル重合が可能なモノマーであればよく、特にシラン化合物が好ましい。ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、N-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル) 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、3-アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルエチルジクロロシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、ビニルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジエチルとシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス-*tert*-ブトキシシラン、ビニルトリス(*tert*-ブチルパーオキシ)シラン、ビニルトリスイソプロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、KBM1003 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM1063 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM1103 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM1403 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM503 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM502 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM5103 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM5102 (商品名; 信越化学工業株式会社製)、KBM5403 (商品名; 信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。好ましくは、KBM1003、KBM1403、KBM503、KBM502、KBM5103、KBM5102、KBM5403である。

【0023】有機相と無機相の比は、特に限定されない

のが本発明の感光性有機・無機複合体組成物の、熱硬化法に対する一つの特徴である。即ち、熱硬化法の場合は有機相または無機相が一定の比を越えると、反応の過程で相分離が生じ、生成する有機・無機複合体の透明性が損なわれるが、本発明における光硬化法の場合には硬化反応がより均一に進むため、極めて相分離が生じにくい。このため有機相と無機相は、実質的に任意の比を採用することができる。従って従来法より広い物性の採択が可能となる。極性基含有有機ポリマーおよび光硬化剤を有機溶剤に溶解した有機成分において、有機溶剤とし

ては、極性基含有有機ポリマーと光硬化剤を均一に溶解することができ、かつこれらと反応しないものであればいかなるものでもよい。これらの有機溶剤の例としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素、エーテル類、含窒素溶媒、スルホキシド類、およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。好ましい溶媒は、ポリマーと有機金属化合物の双方に対する良溶媒である。

【0024】本発明の感光性有機・無機複合体組成物は、極性基含有有機ポリマー、感光剤、光硬化剤、および加水分解重合性有機金属化合物を均一に混合して形成してもよいが、これらを前記溶剤に溶解して形成してもよい。また極性基含有有機ポリマーおよび感光剤、さらに必要により光硬化剤を溶剤存在下または不存在下に混合し有機相とし、また加水分解重合性有機金属化合物と、必要に応じラジカル重合性モノマーを溶剤存在下または不存在下に混合し無機相とし、これら有機相と無機相を均一に混合して形成することもできる。ここに無機相に光硬化剤を添加することもできる。また加水分解重合性有機金属化合物とラジカル重合性モノマーを均一に混合溶解し、所定重合度まで重合させ、さらに光硬化剤

を均一に溶解させて無機相を形成してもよい。

【0025】感光性有機・無機複合体組成物は、光、例えば、ハロゲンランプ、高圧水銀灯などの水銀灯、UVランプ等により重合する。この重合反応は、有機金属化合物の加水分解性に依りて、例えば、0～150度、好ましくは室温～120度の温度で行うことができる。反応時間は、反応温度、光照射量等により相違し、数秒～数日の範囲で制御することができるが、好ましくは5秒～15分である。5秒未満では硬化不十分となりがちである。また15分で通常硬化は完了し、それ以上の照射は効果を期待できない。重合反応は、不活性ガス雰囲気でも空気下でも可能であるが、反応速度が速くなることから、窒素などの不活性ガス下が好ましい。有機溶媒や生成するアルコール等は、通常は反応と共に蒸散するが必要に応じて反応終了後に加熱等により除去してもよい。本発明の複合体組成物は、例えば、皮膜、フィルム、シート、繊維、球、感光性、その他各種立体形状に光重合成形が可能である。成形法としては、流延法、コーティング法、遠心重合法、注型重合成形法などを適宜選択できる。本発明の感光性有機・無機複合体組成物を

フォトレジストとして使用するには、亜鉛、銅などの金属表面または樹脂表面に該感光性有機・無機複合体組成物を一定厚さにコーティングまたは塗布し、ネガマスク等を通じて露光する。また支持体に塗布し、溶剤を揮散させて1μmから1.5mmの厚さに成型し、フォトレジストとしてもよい。このフォトレジストの支持体としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム等を使用することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

1. 分析機器測定条件

(1) FT-IR測定； 測定機器として、日本分光工業株式会社製、FT/IR-7000を使用した。溶液の試料はKBr法によりKBr板上に塗布して測定した。有機無機複合体は、粉末法により、KBrを使用して測定した。

(2) 走査型電子顕微鏡 (SEM)； 有機・無機複合体を金蒸着した後、明石ビームテクノロジー株式会社製、ALPHA-25A型走査型電子顕微鏡で観察した。

【0027】2. 試験条件

(1) 光照射条件； セン特殊光源株式会社製、高圧水銀ランプ電源HB-100-A用の高圧水銀ランプを使用して、空气中、8cmの距離から照射した。

(2) 成膜法； 有機成分と無機成分の混合溶液を基板に流延し、溶媒を蒸発させて膜を形成した。

3. 評価方法

(1) 成膜性； 膜形成後、光学顕微鏡で100倍の倍率で膜に亀裂の有無を観察した。亀裂のないものを良とした。

(2) 透明性； ガラススライド上に1μm程度に成膜し、成膜前後を比較して、膜単独の可視光領域の吸収スペクトルが90%以上のものを良とした。なお日本分光(株)製、Ubest-50型を使用した。

(3) 耐溶剤性； 成膜した基板を溶媒(メタノール、エタノール)の中に入れ、室温で5分間放置し、外に出して膨潤の有無、白濁の有無を目視で観察評価した。

(4) 密着性； 基板上の膜に碁盤目を入れ、セロファンテープを用いて、剥離テストを実施した。

【0028】実施例1～3

4. 0gのテトラエトキシシランと、1.978gの3-アクリロキシプロピレントリメトキシシランを反応器に入れた後、1.382gの0.05N塩酸を加え、30分間激しく攪拌し、部分加水分解重合させて均一溶液の無機成分を得た。また1.835gの共重合ナイロン(東レ株式会社製、CM8000)、0.367gのメチレンビスアクリルアミドおよび0.110gのベンゾインメチルエーテルを、5.5gのメタノールに溶解し、有機成分とした。これら無機成分と有機成分を有機

13

成分／無機成分の重量比で、3／7、4／6、5／5になるようにそれぞれ混合して感光性有機・無機複合体組成物を得、それぞれ実施例1～3とした。混合後の複合体組成物はいずれの比においても均一で透明であった。次いで成膜したが、その成膜性はいずれの比においても良好であった。そしてこの膜に光照射し重合反応を行った。露光時間は15秒とした。その結果、実施例1～3のいずれの実施例においても光照射後の複合体硬化物の透明性は良好であり、エタノールおよびメタノールに対する耐溶剤性についてはいずれも膨潤も白化もなく良好であり、アルミニウム基板、ガラス基板、PET基板およびPMMA基板に対する密着性もいずれも良好であった。

【0029】比較例1～3

光照射を行わず、50℃で60秒間熱硬化した他は、実施例1～3と同様の操作を実施した。熱硬化後の有機・無機複合体は、比較例1～3のいずれも白濁した膜となり、エタノールおよびメタノールの耐溶剤性試験により膨潤し、耐溶剤性は不良であった。またさらに室温で放置すると容易にメタノールにもエタノールにも溶解した。

【0030】実施例4～6

4. 20gのテトラエトキシシランと、5. 58gの3-メタクリロキシトリメトキシシランを反応器に入れた後、2. 55gの0. 05N塩酸を添加し、30分間激しく攪拌し、部分加水分解重合させ、均一な無機成分の溶液を得た。また4gの共重合ナイロン（東レ株式会社製、CM8000）、0. 8gのメチレンビスアクリルアミドおよび0. 24gのベンゾインメチルエーテルを、16gのメタノールに溶解し、有機成分とした。これら無機成分と有機成分を有機成分／無機成分の重量比で、2／1、1／1、1／2になるようにそれぞれ混合して感光性有機・無機複合体組成物を得、実施例4～6とした。混合後の複合体組成物はいずれの比においても均一で透明であった。次いで成膜したが、その成膜性はいずれの比においても良好であった。そしてこの膜に光照射し重合反応を行った。露光時間はいずれも15秒とした。その結果いずれの比においても、光照射後の複合体硬化物の透明性は良好であり、エタノールおよびメタノールに対する耐溶剤性についてはいずれも膨潤も白化もなく良好であり、アルミニウム基板、ガラス基板、PET基板およびPMMA基板に対する密着性もいずれも良好であった。

【0031】比較例4～6

光照射を行わず、50℃で60秒間熱硬化した他は、実施例4～6と同様の操作を実施した。熱硬化後の有機・無機複合体は、比較例4～6のいずれも白濁した膜となり、エタノールおよびメタノールの耐溶剤性試験により膨潤し、耐溶剤性は不良であった。またさらに室温で放置すると容易にメタノールにもエタノールにも溶解し

14

た。そして実施例5の光硬化した均一透明な複合体について、FT-IRを測定した。その結果を図3に示す。なお有機相を構成するナイロンの測定結果を図1に、無機相の測定結果を図2に示す。有機・無機複合体組成物の光硬化物では、1721cm⁻¹、1649cm⁻¹、1560cm⁻¹に強い吸収が観察され、有機相と無機相が複合体を構成していることを示した。また、1649cm⁻¹の吸収が2本に分離していることから有機相のカルボニル基と無機相のカルボニル基との間に強い相互作用があることが分かった。

走査型電子顕微鏡（SEM）分析

実施例5の光硬化物および比較例5の熱硬化物についてSEMで観察した。図4に示す光硬化物では、有機相と無機相が一体化して均一となり、特別な組織は観察されなかった。一方図5に示す熱硬化物では、その表面に結晶構造が無数に観察された。以上のように、光硬化のほうが有機・無機複合体の均一性がより良好であることが分かる。

【0032】実施例7および8

4. 20gのテトラエトキシシラン、1. 02gのメチルトリエトキシシランおよび5. 58gの3-メタクリロキシトリメトキシシランを反応器に入れた後、3. 00gの0. 05N塩酸を入れ、30分間激しく攪拌し、部分加水分解重合させ、均一な無機成分の溶液を得た。また2gの共重合ポリウレタン（三洋化成工業（株）製、LQ-390）、0. 8gのメチレンビスアクリルアミドおよび0. 2gのベンゾインメチルエーテルを8gのメタノールと8gのイソプロピルアルコールの混合溶液に溶解し、有機成分とした。これら無機成分と有機成分を有機成分／無機成分の重量比で、1／1、2／3になるようにそれぞれ混合して感光性有機・無機複合体組成物を得、実施例7および8とした。混合後の複合体組成物はいずれの比においても均一で透明であった。次いで成膜したが、その成膜性はいずれの比においても良好であった。そしてこの膜に光照射し重合反応を行った。露光時間はいずれも15秒とした。その結果いずれの比においても、光照射後の複合体硬化物の透明性は良好であり、エタノールおよびメタノールに対する耐溶剤性についてはいずれも膨潤も白化もなく良好であり、アルミニウム基板、ガラス基板、PET基板およびPMMA基板に対する密着性もいずれも良好であった。

【0033】実施例9～12

メチレンビスアクリルアミドの代わりに、0. 52gのヘキサメチレンビスアクリルアミドを使用し、有機成分／無機成分の比、露光時間、実施例10および11についてはさらに光硬化剤を変えた他は実施例4と同様の操作を行った。なお実施例9では、有機成分／無機成分の比を4／6とし、露光時間を15秒とし、実施例10では、有機成分／無機成分の比を4／6とし、露光時間を5秒とし、光硬化剤を、0. 01gのTPS-105

15

(みどり化学製)とし、実施例11では、有機成分/無機成分の比を4/6とし、露光時間を5秒とし、光硬化剤を0.02gのNBC-101(みどり化学製)とし、実施例12では、有機成分/無機成分の比を5/5とし、露光時間を15秒とした。混合後の複合体組成物はいずれの比においても均一で透明であった。次いで成膜したが、その成膜性はいずれの比においても良好であった。そしてこの膜に光照射し重合反応を行った。その結果いずれの実施例においても、光照射後の複合体硬化物の透明性は良好であり、エタノールおよびメタノールに対する耐溶剤性についてはいずれも膨潤も白化もなく良好であり、アルミニウム基板、ガラス基板、PET基板およびPMMA基板に対する密着性もいずれも良好であった。

【0034】

【発明の効果】本発明の感光性有機・無機複合体組成物は、有機化合物と無機化合物双方の特徴を合わせ持つて

16

おり、透明性、耐熱性、耐候性、取扱い容易性、成形性などに優れ、有機成分および無機成分の特性を要求される分野に使用することができる。特に、感光性を有することから、画像形成などに使用される印刷版、複写材料、フォトリソなどの感光性材料、UVインキ、光硬化塗料、光接着剤などとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の感光性有機・無機複合体組成物の有機相構成物のFT-IRチャートである。

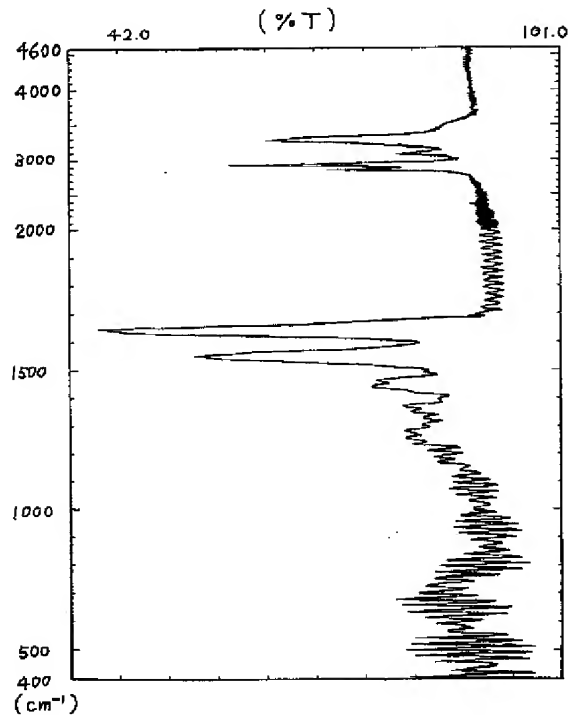
10 【図2】 本発明の感光性有機・無機複合体組成物の無機相構成物のFT-IRチャートである。

【図3】 本発明の感光性有機・無機複合体組成物の光硬化物のFT-IRチャートである。

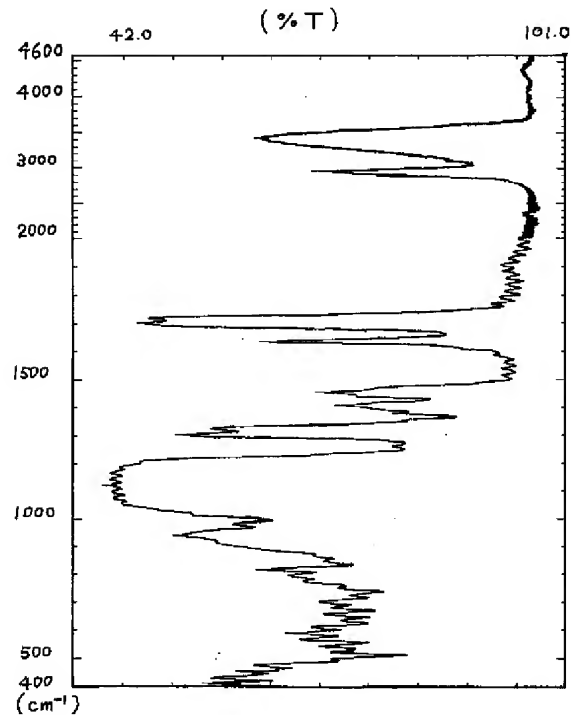
【図4】 有機・無機複合体の熱硬化物表面のSEM写真である。

【図5】 本発明の複合体組成物の光硬化物表面のSEM写真である。

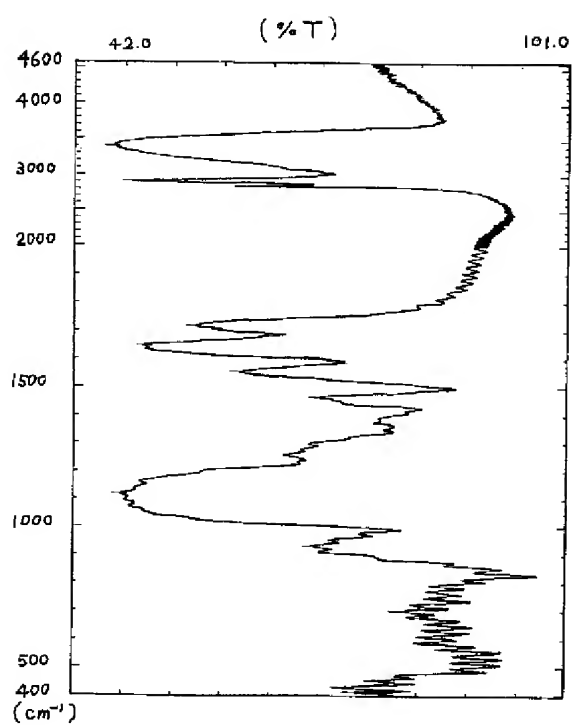
【図1】



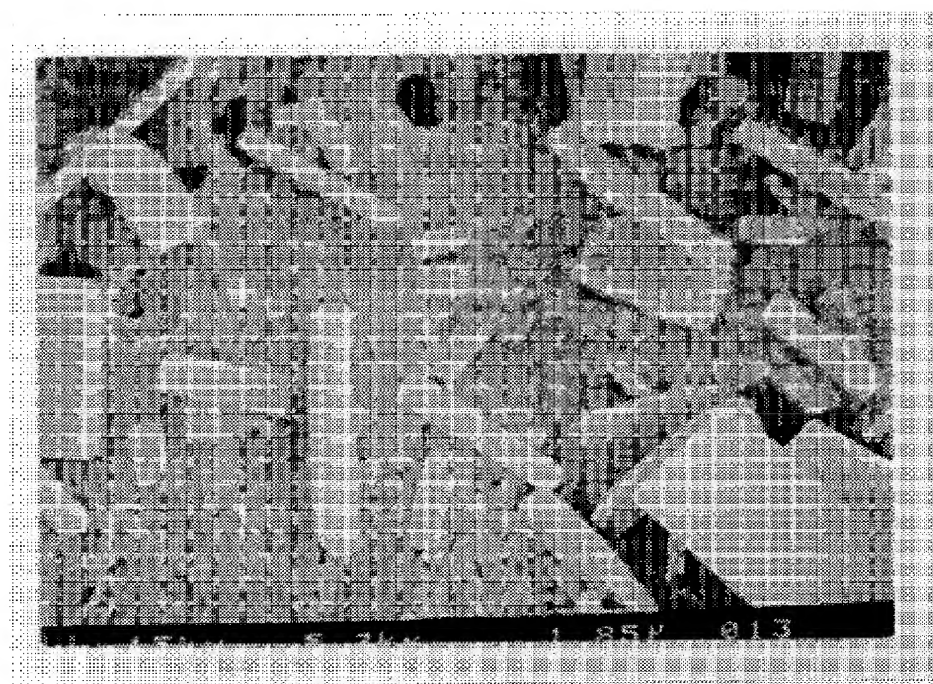
【図2】



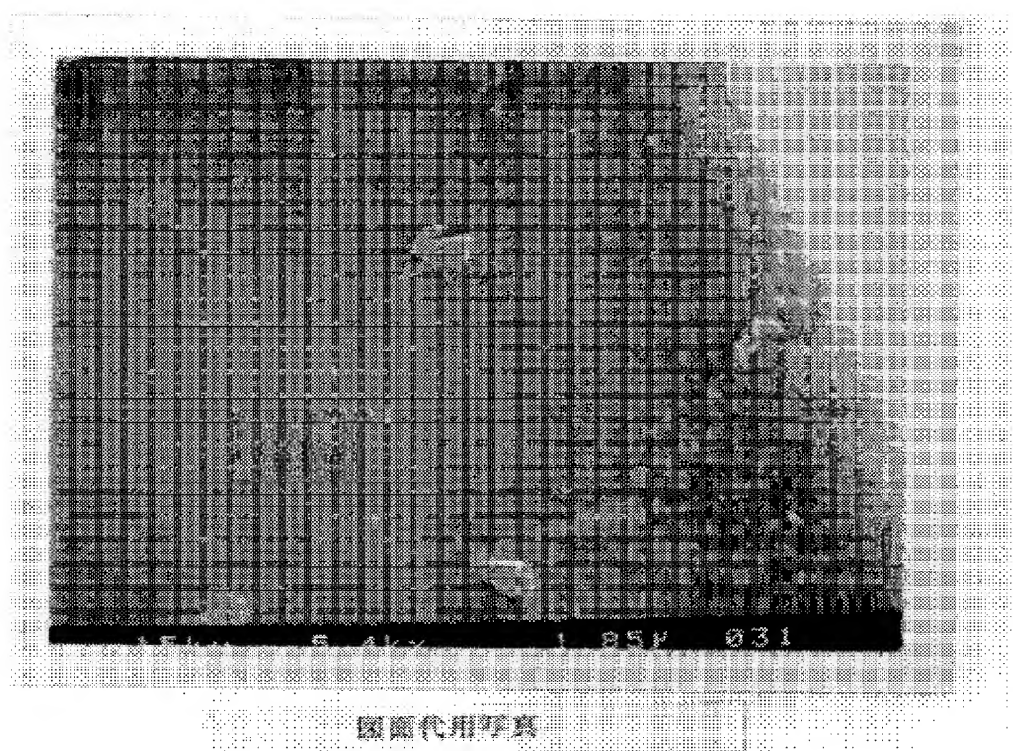
【図3】



【図4】



【图5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G O 3 F 7/075

識別記号

501

室内整理番号

F I

G O 3 F 7/075

501

技術表示箇所

PAT-NO: JP408262700A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08262700 A
TITLE: PHOTSENSITIVE ORGANIC/
INORGANIC COMPLEX
COMPOSITION, ITS PRODUCTION,
AND PHOTORESIST CONSISTING
OF THIS COMPOSITION
PUBN-DATE: October 11, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIYUU, TOKUGEN	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KK KANSAI SHINGIYUJIYUTSU KENKYUSHO	N/A

APPL-NO: JP07093200
APPL-DATE: March 28, 1995

INT-CL (IPC): G03F007/004 , G03F007/004 ,
C08L101/00 , G03F007/027 ,
G03F007/032 , G03F007/075

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a photosensitive composition excellent in hardness, mechanical strength, and chemical resistance, a method for producing it, and a resist containing a

photosensitive organic.inorgaic composite composition by containing a polar group- contained organic polymer, a sensitizing agent, an optical hardening agent, and a hydrolytic polymerizing organic metal compound.

CONSTITUTION: This photosensitive organic/inorganic complex composition contains a polar group-contained organic polymer, a sensitizing agent, an optical hardening agent, and a hydrolytic polymerizing organic metal compound. As the polymer, both thermoplastic resin and thermosetting resin may be used, and they can be used alone or as a mixture of two kinds or more. Their substituent and coupling group may be present on either one of the main chain and side chain of the polymer. The sensitizing agent is used in an amount of 1-30 parts by weight, preferably, 5-20 parts by weight to the polar group-contained organic polymer. With less than 1 part by weight, hardening speed is insufficient. Thus, this composition is useful as photosensitive materials such as print plate, copying material, and photoresist used for image formation because of its photosensitivity.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO